

BEST AVAILABLE COPY

PAT-NO: JP407109576A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 07109576 A

TITLE: FORMATION OF FILM BY PLASMA CVD

PUBN-DATE: April 25, 1995

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

KOBAYASHI, SHINICHI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

SHINKO SEIKI CO LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP05277897

APPL-DATE: October 7, 1993

INT-CL (IPC): C23C016/50, H01L021/205

ABSTRACT:

PURPOSE: To form a thin film having a low content of undecomposed element on the surface of a substrate by plasma CVD.

CONSTITUTION: A discharge gas and a raw material decomposing gas are continuously introduced into an evacuated reaction chamber 1, a film forming gas is intermittently introduced by the intermittent opening and closing of piezoelectric valves A and B to be opened and closed by a controller 33, a power is supplied between a substrate 2 and an electrode 3, and the raw material is decomposed. The process of depositing the raw material decomposition product to the surface of the substrate 2 and the process of removing the undecomposed element in the deposit are separately set by the intermittent opening and closing of the piezoelectric valves A and B.

COPYRIGHT: (C) 1995, JPO

【特許請求の範囲】

【請求項1】 排気された反応室に複数の成膜用原料ガス、放電ガスおよび原料分解用ガスを導入し、上記反応室に間隔を隔てて設けた基板と電極との間に電力を供給して、上記原料ガスを分解させ、上記基板表面に皮膜を形成させるプラズマCVDによる成膜方法において、上記複数の成膜用原料ガスを間欠的に導入して、基板表面への上記原料ガス分解物の堆積過程と堆積物中の未分解元素の除去過程とを別個に設定するとともに、この両過程を周期5秒以下で繰り返し行うことを特徴とするプラズマCVDによる成膜方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は基板表面にプラズマCVD法にて未分解元素の含有率の低い薄膜を形成する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】プラズマCVD法は、化学蒸着法的一种として被処理物表面への皮膜形成に広く採用されている。このプラズマCVD法にて基板表面に薄膜を形成させる場合、これまでは原料ガス分解物を基板表面に堆積させると同時に堆積物中の未分解元素を除去するという方法で行っている。これは、まず反応室内に導入された複数の原料ガスを、供給された電力により夫々を構成する原子に分解させ、プラズマを発生させ、これら原料ガス分解物が基板に堆積すると同時に熱による表面反応、ガスやプラズマに曝し、堆積物中の未分解元素を除去するというものである。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記のような方法の場合、原料ガスを反応室内に連続して導入しており、基板表面への原料ガス分解物の堆積が連続的に行われることにより、先に堆積した堆積物中に含まれている未分解元素が完全に除去されないうちに次々とその上に新たな堆積物が積層されていくので、先に堆積した堆積物中の未分解元素が含まれたまま成膜が行われることとなり、結果的に未分解元素の含有率の高い皮膜ができやすいという問題があった。

【0004】この発明は、上記に鑑みて、未分解元素が除去できて、良質な薄膜を形成することができるプラズマCVDによる成膜方法を提供することを目的とするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】即ち、この発明は、排気された反応室に複数の成膜用原料ガス、放電ガスおよび原料分解用ガスを導入し、上記反応室に間隔を隔てて設けた基板と電極との間に電力を供給して、上記原料ガスを分解させ、上記基板表面に皮膜を形成させるプラズマCVDによる成膜方法において、上記複数の成膜用原料ガスを間欠的に導入して、基板表面への上記原料ガス分

解物の堆積過程と堆積物中の未分解元素の除去過程とを別個に設定するとともに、この両過程を周期5秒以下で繰り返し行うことを特徴とするプラズマCVDによる成膜方法である。

【0006】

【作用】プラズマCVDによる成膜方法において、成膜用原料ガスとしては、化合物を用いる場合が多いが、この化合物の分解を反応室内で完全に行うことは非常に難しく、このため基板表面に成膜した薄膜中には未分解元素が残留しやすい。この発明では、複数の成膜用原料ガスを間欠的に供給し、これによって基板表面への原料ガス分解物の堆積過程と堆積物中の未分解元素の除去過程とを成膜工程の1周期内で個々に分けて設定するようにしたことで、未分解元素量の少ない薄膜が得られるのである。

【0007】次に、図1に示すこの発明で使用するプラズマCVD装置についてその概略を説明する。図において、1は反応室であり、その内部には下方に基板（被処理物）2が配置され、この基板2に対向するように電極3が配置されている。この電極3はマッチングボックス（整合器）5を経て電極4に接続されている。基板2はその下方に基板加熱用ヒータ6を具えている。また、上記反応室1は排気系主弁7、ルーツポンプ9を介して油回転真空ポンプ8に接続されており、この油回転真空ポンプ8の作動によって反応室1内が排気されるようになっている。なお、反応室1は、その外周に反応室加熱用ヒータ10が取り付けられていて加熱できるようになっている。

【0008】反応室1には、マスフローコントローラ（以下、これをMFCという）21、22によって流量を制御されたH₂ガス、Arガスがバルブ25、26を介して導入される。また、反応室1には成膜用原料ガスとして、例えばSiH₄ガスがMFC23で流量制御され、バルブ開閉制御機33で断続的に開閉されるようになっているピエゾバルブAを通して導入される。

【0009】さらに、成膜用原料ガスとして、例えばTiCl₄のような常温で液体のものを用いる場合は、容器31内にTiCl₄を入れ、加熱して気化させておき、この気化させた反応ガスを反応室1へ導入する反応ガス導入管34にバルブ29、30を操作して導き、この反応ガス導入管34にキャリアガスとして用いるMFC24で流量制御されたH₂ガスをバルブ27、29、30を開閉して供給し、このキャリアH₂ガスとともに反応ガスをバルブ開閉制御機33で断続的に開閉されるピエゾバルブBを経て反応室1内に導入される。この反応ガスを反応室1内に導入するに当たっては、該ガスがその供給途中の反応ガス導入管34内で凝縮するのを防止するために反応ガス導入管34はその周囲に取り付けられた反応ガス導入管加熱用ヒータ35により加熱されることが好ましい。

【0010】

【実施例】次に、上記で説明した図1の装置を用いて、この発明の実施例を詳細に説明する。

実施例1（珪化チタン膜の作製）

まず、反応室1に接続している排気系主弁7を開き、油回転真空ポンプ8、ルーツポンプ9を作動して反応室1内を真空排気したのち、反応室加熱用ヒータ10にて反応室1内を加熱した。一方、容器31内に収容されている常温で液体の $TiCl_4$ 32を加熱して気化させる。同時に気化させた $TiCl_4$ ガスを反応室1内に送る反応ガス導入管34もその周囲に取り付けた加熱用ヒータ35により加熱しておく。次に、反応室1内の基板2を基板加熱用ヒータ6にて400℃に加熱した。

【0011】次いで、加熱され、15～25Pa圧に調整された反応室1内に夫々MFC21、22、23、24にて流量制御された H_2 ガス、Arガス、 SiH_4 ガスと同じく流量制御されたキャリア H_2 ガスとともに気化した $TiCl_4$ ガスを供給する。この時、 H_2 ガス、Arガスはバルブ25、26を開いて連続に供給する。そして、成膜用原料ガスである SiH_4 ガスと気化した $TiCl_4$ ガスの供給は、バルブ開閉制御機33によって時間的に変化させ、図2に示すように1周期500msの間で $TiCl_4$ ガスはバルブ27、29、30を開としてキャリア H_2 ガスとともに10msピエゾバルブBを開いて、また SiH_4 ガスは250msピエゾバルブAを開いて供給する。

【0012】そして、周波数13.56MHz、1KWの容量をもつRF電源4から600Wの電力を反応室1内に投入する。ここで放電が起こり、電極3と基板2との間にプラズマが発生する。このプラズマによって、図2のようにピエゾバルブAが開かれている250msの間は供給された $TiCl_4$ ガス、 SiH_4 ガスが分解され、基板2表面にTi、Siが堆積する。その後、ピエゾバルブAが250ms閉じられると、その間は堆積が行われず、表面反応によって堆積物中の未分解元素C1を揮発性分子 HCl として除去する。

【0013】このような1周期500msによる操作を1サイクルとして何度も繰り返すことにより、基板2表面へのTi、Siの堆積と、堆積物中の未分解元素C1の除去とが図2のように別々の過程で行われることになり、基板2表面に未分解元素C1の含有量の少ない珪化チタン薄膜が得られる。

【0014】かくして得られた珪化チタン薄膜と、原料ガスを連続的に供給して基板表面への成膜と未分解元素の除去を同時に行う従来のプラズマCVD法（以下、従来法という）にて得た珪化チタン薄膜とについて、X線光電子分光分析装置（日本電子社製、JESCA-4）

にて膜の組成を分析したところ、この実施例で得た珪化チタン薄膜中のC1濃度は5%以下であったのに対し、従来法によるものは10%以上のC1が含まれていることが認められた。そして、これらの珪化チタン薄膜を大気中に1時間放置したところ、本実施例の珪化チタン薄膜は何ら異常はなかったが、従来法のものには腐食が起っていた。

【0015】実施例2（窒化珪素膜の作製）

図1の装置を用い、Arガスに代えて N_2 ガスを用い、成膜用原料ガスを SiH_4 ガスと N_2 ガスとした。実施例1と同様に反応室1内を排気、加熱した後、基板加熱用ヒータ6にて基板2を225℃に加熱した。次いで、加熱され、15～25Pa圧に調整された反応室1内に夫々MFC21、22、23にて流量制御された H_2 ガス、 N_2 ガス、 SiH_4 ガスを供給する。この時、 H_2 ガスはバルブ25を開いて連続に供給する。また、成膜用原料ガスの1つである N_2 ガスも放電用ガスでもあるので、連続的に供給した。そして、もう一方の成膜用原料ガスである SiH_4 ガスはバルブ開閉制御機33によって時間的に変化させ、図3に示すように1周期250msの間で10msピエゾバルブAを開いて供給する。

【0016】そして、1KWの容量をもつRF電源4から600Wの電力を反応室1内に投入する。ここで放電が起こり、電極3と基板2との間にプラズマが発生する。このプラズマによって、図3のようにピエゾバルブAが開かれている10msから若干の間は供給された SiH_4 ガス、 N_2 ガスが分解され、基板2表面にSi、 N_2 が堆積する。その後、ピエゾバルブAが閉じられると、その間は堆積が行われず、表面反応によって堆積物中の未分解元素である水素が除去される。

【0017】このような1周期250msによる操作を1サイクルとして何度も繰り返すことにより、基板2表面への原料ガス分解物の堆積と、堆積物中の未分解元素である水素の除去とが別々の過程で行われることになり、基板2表面に水素の含有量の少ない窒化珪素の薄膜が得られる。

【0018】かくして得られた窒化珪素薄膜と、従来法にて得た窒化珪素薄膜とについて、フーリエ変換赤外分光装置（日本電子社製、JIR-6500）にて膜中の水素原子密度を測定したところ、下記表1の結果を得た。また、本実施例および従来法において、夫々基板温度を変えて作製した膜についても測定を行った。その結果、本実施例の膜は従来法にて得た膜より水素原子密度がかなり低いことがわかった。

【0019】

【表1】

処理温度	水素原子密度	
	本実施例	従来法
70℃	$3 \times 10^{21} / \text{cm}^3$	$5 \times 10^{22} / \text{cm}^3$
225℃	$9 \times 10^{20} / \text{cm}^3$	$8 \times 10^{21} / \text{cm}^3$
400℃	$6 \times 10^{20} / \text{cm}^3$	$8 \times 10^{20} / \text{cm}^3$

【0020】実施例3（窒化チタン膜の作製）

図1の装置を用い、 SiH_4 ガスに代えて N_2 ガスを用い、成膜用原料ガスを TiCl_4 ガスと N_2 ガスとした。実施例1と同様に反応室1内を排気、加熱した後、基板加熱用ヒータ6にて基板2を400℃に加熱した。一方容器31内に収容されている常温で液体の TiCl_4 32を加熱して気化させる。同時に気化させた TiCl_4 ガスを反応室1内に送る反応ガス導入管34も加熱用ヒータ35により加熱しておく。

【0021】次いで、加熱され、15～25Pa圧に調整された反応室1内に夫々MFC21、22、23、24にて流量制御された H_2 ガス、Arガス、 N_2 ガスおよび気化した TiCl_4 ガスを供給する。即ち、 H_2 ガスおよびArガスはバルブ25、26を開いて連続的に供給する。そして成膜用原料ガスである気化した TiCl_4 ガスと N_2 ガスは、夫々のピエゾバルブB、Aの開閉をバルブ開閉制御機33によって時間的に変化させて断続的に供給する。図4に示すように、1周期500msの間でまずピエゾバルブBを10ms開き、バルブ27、29、30を開として導入したキャリア H_2 ガスとともに TiCl_4 ガスを反応室1内に供給する。

【0022】そして、1KWの容量をもつRF電源4から600Wの電力を反応室1内に投入する。ここで放電が起こり、プラズマが発生する。これによって、図4のように TiCl_4 ガスが分解し、ClがHClとして除去される。次いで、バルブ開閉制御機33によりピエゾバルブAを75ms開いて成膜用かつ分解用ガスである N_2 ガスを反応室1内に供給する。この75msの間の N_2 ガス供給によって反応室1内に TiCl_4 ガスと N_2 ガスが存在する時、これらの原料ガスが分解して基板2の表面にTiNの堆積が行われる。その後ピエゾバルブAを250ms閉じる（ピエゾバルブBは既に閉じている）ことにより、堆積は行われず、表面反応によって堆積物中の未分解元素Clが除去される。

【0023】このような1周期500msによる操作を1サイクルとして数回繰り返すことにより、TiNの堆積と堆積物中の未分解元素Clの除去とが別々に行わ

れ、基板2表面に未分解元素の含有量の少ないTiN膜が得られた。

【0024】かくして得られたTiN膜について、従来法で得たTiN膜とともに実施例1と同じ方法で膜の組成を分析したところ、本実施例のTiN膜中のCl濃度は5%以下であったが、従来法によるもののCl濃度は10%以上であった。また、これらの膜の大気中1時間放置で従来法の膜は腐食が見られたが、本実施例の膜は何らの異常も認められなかった。

【0025】実施例4

図1中の SiH_4 ガスに代えて O_2 ガスを、またキャリア H_2 ガスに代えて SiH_4 ガスを成膜用原料ガスとして用いた。実施例1と同様に反応室1内を排気、加熱したのち、基板2を300℃に加熱した。次いで、15～25Pa圧にした反応室1内に夫々MFC21、22、23、24で流量制御された H_2 ガス、Arガス、 O_2 ガス、 SiH_4 ガスを供給した。このうち、 H_2 ガスとArガスは連続的に供給した。そして、成膜用原料ガスの SiH_4 ガスと O_2 ガスは1周期500msの間でピエゾバルブA、Bを図5のように時間的に変化させて開き、断続的に供給した。

【0026】まず、バルブ27、28を開としてバルブ開閉制御機33にてピエゾバルブBを10ms開いて SiH_4 ガスを反応室1内に供給した。そして、1KWの容量をもつRF電源4から600Wの電力を反応室1内に投入する。これによって放電が起こり、プラズマが発生し、 SiH_4 ガスの分解が起こり、まず SiH_4 の分解物が基板上に堆積する。その後、堆積した SiH_4 の分解物中に含まれている未分解元素のHが除去される。そして、250ms後にピエゾバルブBが閉のままバルブ開閉制御機33にてピエゾバルブAを10ms開いて原料ガスであり、かつ分解用ガスである O_2 ガスを供給する。これによって、その後ピエゾバルブA、Bが閉となっても表面反応によって堆積物と O_2 等が反応して SiO_2 膜が生成すると同時に堆積物中の未分解元素Hを除去することができる。

【0027】このような図5に示す500ms周期によ

7

る操作を1サイクルとして数回繰り返すことにより、基板表面に未分解元素の含有量の少ない SiO_2 膜を形成することができた。

【0028】これに対して、従来法で SiO_2 膜を形成しようとする、原料ガスが連続的に反応室に供給されるので、反応室内で効率よく原料ガスを分解することができず、このため表面に粉が付着したような膜しか得られなかった。

【0029】上記の実施例においては、プラズマを発生させる電力を何れも連続的に投入しているが、これは間欠的投入であってもよい。その電源として周波数13.56MHz、容量1KWの電源を用いたが、容量は300W~15KWの範囲を用いることができ、また直流電源、低周波電源、マイクロ波電源などを用いることもでき、要するにプラズマ発生手段は限定されない。

【0030】この発明の成膜方法によれば、上記の実施例のほか、 H_2 ガス、Arガスに成膜用原料ガスとして TiCl_4 と SiCl_4 を用いて珪化チタン膜を得る場合、また、 H_2 ガス、Arガスに成膜用原料ガスとして SiCl_4 と CH_4 を用いて炭化珪素膜を得る場合、さらには H_2 ガス、Arガスに成膜用原料ガスとして塩化ホウ素(BCl_3 、 B_2Cl_4)と N_2 を用いて窒化ホウ素膜を得る場合などにも未分解元素の除去が充分に行えて夫々良質な膜を得ることができる。

【0031】この発明の方法によれば、500℃以下の低い基板温度で、しかも膜の堆積過程と堆積物中の未分解元素の除去過程とを分けることによって未分解元素量の少ない皮膜を得ることができるので、切削工具や機械部品の耐摩耗性の向上のために、原料ガスの未分解元素の含有率が少ない硬質皮膜を600℃以下の基板温度でプラズマCVD法で得る場合や、LSIなどの電子部品製造過程で、原料ガスの未分解元素の含有率が少ない導電性膜、半導体膜、絶縁性膜、バリア膜を600℃以下

8

の基板温度でプラズマCVD法にて得る場合などにこの発明の成膜方法が有効である。

【0032】

【発明の効果】以上説明したように、この発明によれば、反応室内に成膜用原料ガス、放電用ガスおよび原料分解用ガスを導入し、RF電力を印加して反応室内の基板表面に薄膜を形成するに際して、成膜用原料ガスの導入を調整するピエゾバルブの開閉をバルブ開閉制御機によって時間的に変化させて断続的に行うこととしたので、原料ガス分解物の基板表面への堆積過程と、堆積物中の未分解元素の除去過程とを別個に設定することができ、従って未分解元素の含有量の少ない薄膜を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明で使用するプラズマCVD装置の1例を示す概略図である。

【図2】実施例1におけるピエゾバルブA、Bの開閉と成膜の時間変化を示す説明図である。

【図3】実施例2におけるピエゾバルブAの開閉と成膜の時間変化を示す説明図である。

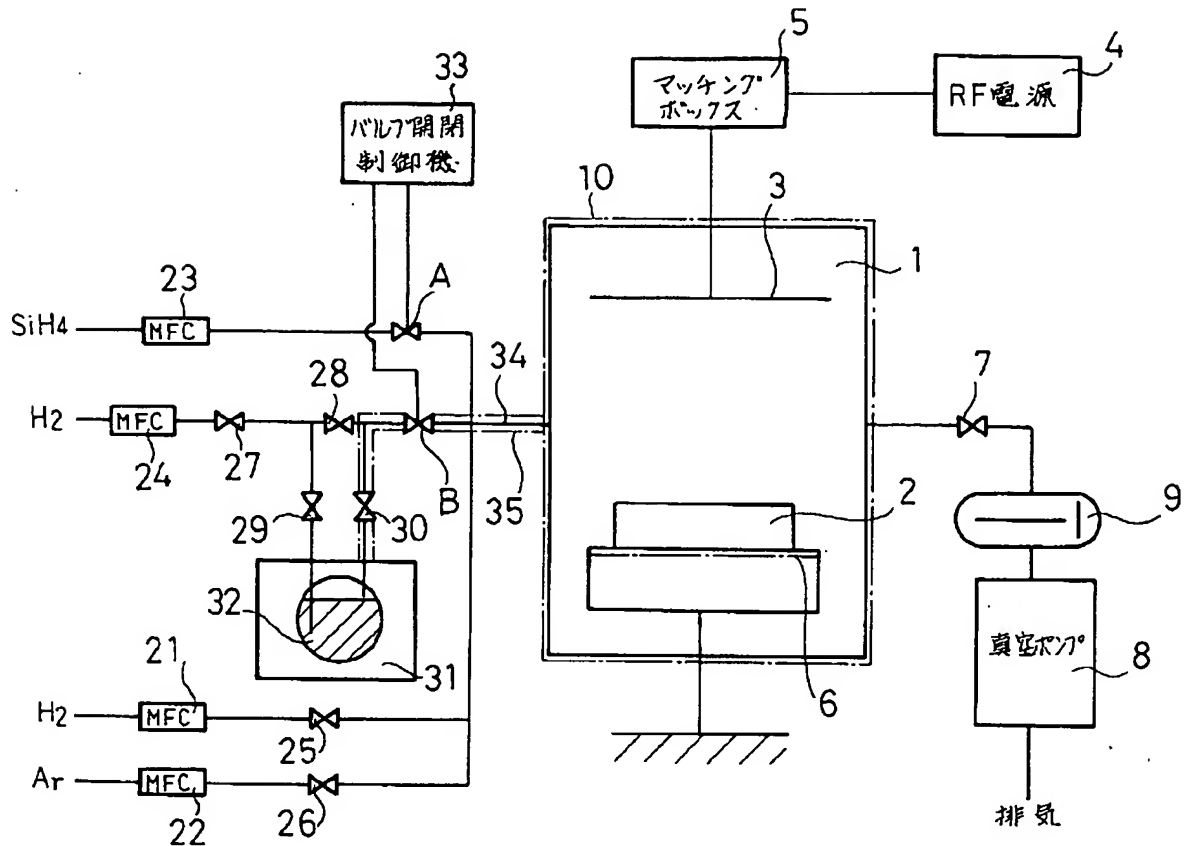
【図4】実施例3におけるピエゾバルブA、Bの開閉と成膜の時間変化を示す説明図である。

【図5】実施例4におけるピエゾバルブA、Bの開閉と成膜の時間変化を示す説明図である。

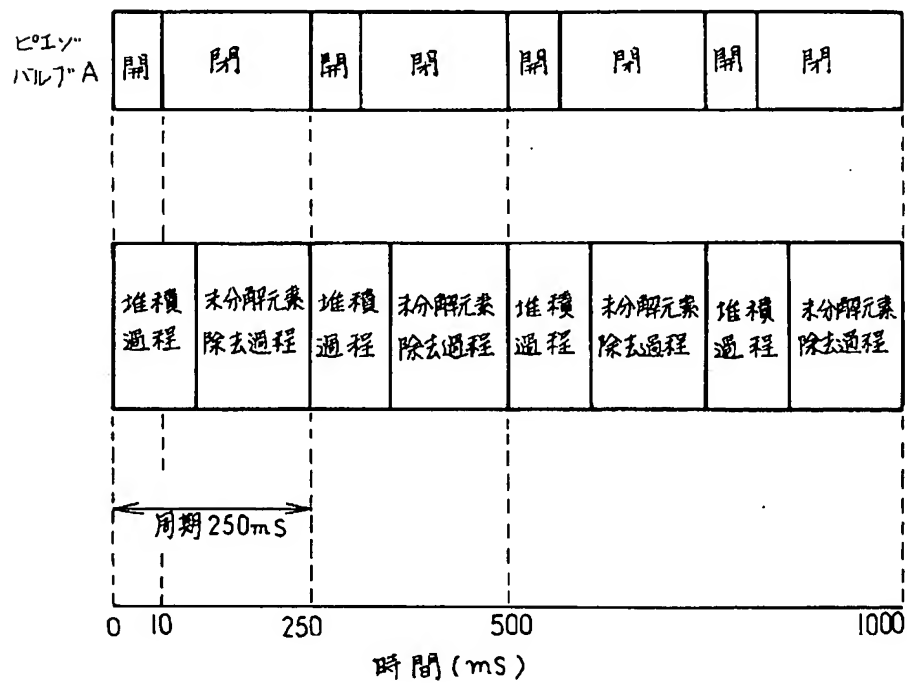
【符号の説明】

- 1 反応室
- 2 基板
- 3 電極
- 4 電源
- 33 バルブ開閉制御機
- A ピエゾバルブ
- B ピエゾバルブ

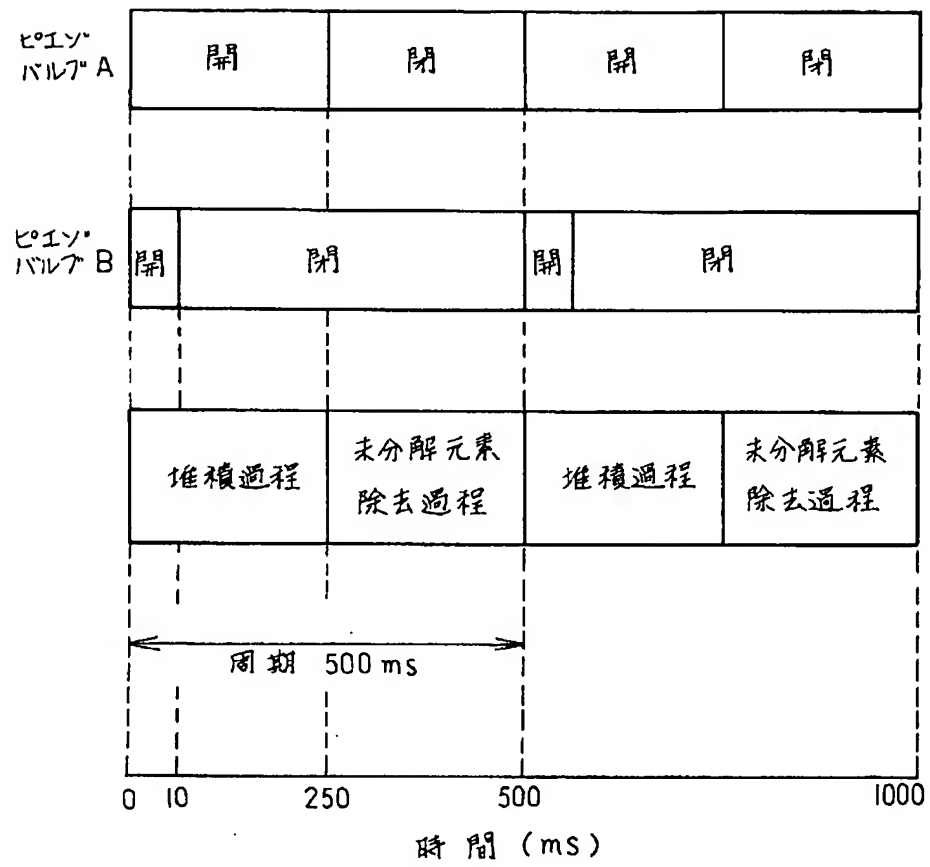
【図1】



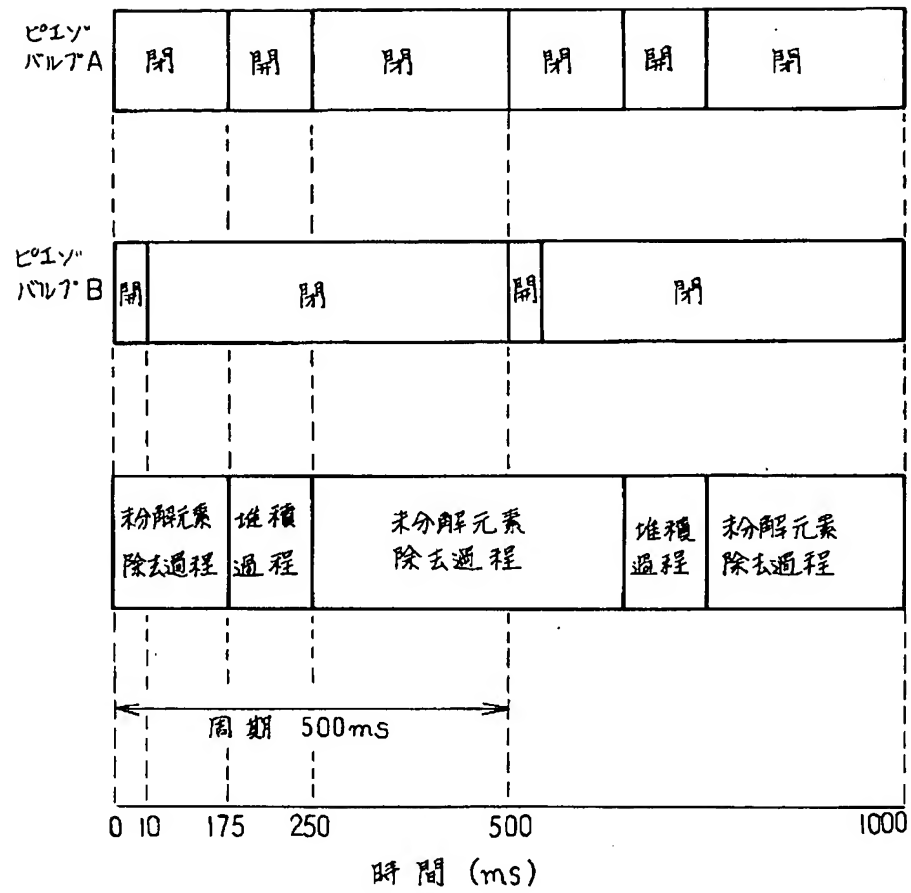
【図3】



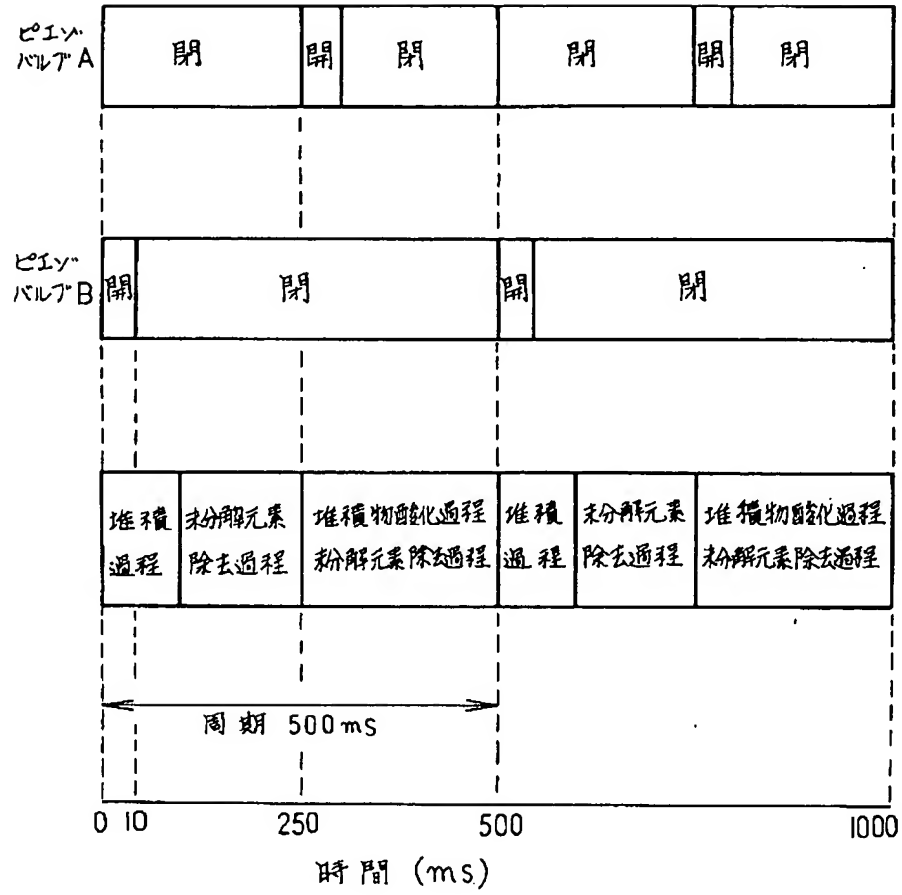
【図2】



【図4】



【図5】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKewed/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.